

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Surfactant mixtures of alkyl-oligosaccharides, alkyl - glucosides and alcohols****Patent Number : BE-737973****• Abstract :**

BE-737973 A Coating compositions of the formula  $R1O(C6H10O5)_mH$  (I) (in which R1 is an alkyl radical  $C11H23$  to  $C32H65$ ;  $(C6H15O5)$  is a glycosyl moiety; and m is at least 2, pref. an average 3 or more. The R1O group is joined to the C1 carbon of the glycosyl moiety). Preferably R1 is  $C12H25$  to  $C18H37$ . Mixtures of 20-90% of (I); 0-50% of alcohol  $R'OH$ , and 10-70% of (I) (with  $m = 1$ ) are normally used. Butyl glycoside (e.g.) is prepared in the usual manner (Fischer reaction), adding excess  $R'OH$  to the reaction mixture and effecting transalkylation with attendant partial formation of alkyloligosaccharides by heating, e.g. under reduced pressure, removing water and butanol by distillation.

**• Publication data :**

Patent Family : BE-737973 A 0 DW1970-09 \*  
NL6913461 A 0 DW1970-10

**DE1943689** A 0 DW1970-11

FR2017240 A 0 DW1970-39

**US3547828** A 0 DW1970-49

CA-892579 A 0 DW1972-08

GB1284456 A 0 DW1972-32

JP73010716 B 0 DW1973-15

Priority n° : 1968US-0759259 19680903

Covered countries : 8

Publications count : 8

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (ROHM) ROHM & HAAS CO

**• Accession codes :**

Accession N° : 1970-14249R [09]

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-A E07-A02 E10-  
A07 H07-G03

Derwent Classes : D25 E13 H07

**• Update codes :**

Basic update code : 1970-09

Equiv. update code : 1970-10; 1970-11;

1970-39; 1970-49; 1972-08; 1972-32; 1973-  
15

10

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 b, 11/02

C 11 d

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

39 b1, 11/02

23 e, 2

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 943 689

Aktenzeichen: P 19 43 689.6

Anmeldetag: 28. August 1969

Offenlegungstag: 12. März 1970

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum:

3. September 1968

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

759259

64

Bezeichnung:

Alkyl-Oigosaccharide und ihre Mischungen mit  
Alkyl-Glucosiden und Alkanolen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Vertreter:

Hann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Michael, Patentanwalt,  
6350 Bad Nauheim

72

Als Erfinder benannt:

Mansfield, Richard Corey, Dresher;  
Rainey, James Larimer, Abington, Pa. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 943 689

26. August 1969

H / W (97) 68-40

Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa., USA

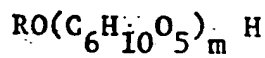
---

ALKYL-OLIGOSACCHARIDE UND IHRE MISCHUNGEN MIT  
ALKYL-GLUCOSIDEN UND ALKANOLEN

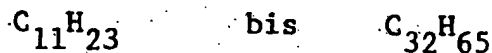
---

Diese Erfindung betrifft oberflächenaktive Alkyl-Oligosaccharide, Mischungen von Alkyl-Oligosacchariden mit Alkyl-Glucosiden und Alkanolen und auch Verfahren für die Herstellung dieser Stoffe.

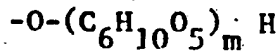
Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Herstellung von Mischungen von Alkyl-Oligosacchariden, deren Komponenten die folgende Struktur



haben. In dieser Formel ist R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von



und m in dem Oligosaccharid-Anteil,



ist mindestens 2, aber im Mittel 3 oder mehr, Glycosyl-Einheiten. Eine der Glycosyl-Einheiten ist durch ihr erstes Kohlenstoffatom an die Alkylgruppe - R gebunden.

Eine andere Aufgabe dieser Erfindung besteht in der Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen, die aus Mischungen von Alkyl-Oligosacchariden, Alkyl-Glucosiden und Alkanolen bestehen.

Die Alkyl-Oligosaccharide sind sehr wirksame hydrotrope Mittel für Alkyl-Glucoside und Mischungen von Alkyl-Glucosiden und Alkanolen. Sie sind leicht löslich in stark alkalischen Lösungen und erleichtern dadurch die Formulierung von oberflächenaktiven Materialien in stark alkalischen flüssigen Systemen. Ausserdem sind sie selbst und auch in Mischung mit Alkyl-Glucosiden und Alkanolen als Detergentien für Textilien, insbesondere in alkalischen Systemen, geeignet.

Alkyl-Oligosaccharide sind bereits bekannt aber die bekannten Stoffe dieser Art haben eine deutlich andere Struktur als die Verbindungen nach der vorliegenden Erfindung und unterscheiden sich auch deutlich in ihren Eigenschaften von diesen. So hat z. B. Matsubara (Bull. Chem. Soc. Japan 34, 718 (1961) [C.A. 56, 8823]) die Herstellung von Alkyl-Maltosiden durch Erwärmen einer Lösung von Maltose in einem aliphatischen Alkohol, der 0,1 % HCl enthielt, beschrieben, wobei Alkohole im Bereich vom Methyl- bis zum Isoamylalkohol verwendet wurden. Diese Maltoside sind nicht oberflächenaktiv. Ausserdem liegt der Rest R im Bereich von C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> im Gegensatz zu den Werten für R von C<sub>11</sub> bis C<sub>32</sub> bei der vorliegenden Erfindung. Der Wert für m in diesen Maltosiden ist 2 aber zum Unterschied gegenüber der kennzeichnenden Forderung für die Zubereitungen nach der vorliegenden Erfindung im Mittel nicht mindestens 3.

Ein anderes Beispiel aus dem bekannten Stand der Technik ist die Veröffentlichung von Hori (Yakugaku Zasshi 78, 999 (1955) [C.A. 53, 3073 (1959)]), in der die Herstellung von Alkyl-Cellobiosiden mit Alkylgruppen im Bereich von C<sub>4</sub> - C<sub>18</sub> beschrieben ist. Der Wert für m in diesen Verbindungen ist 2 aber im Mittel nicht mindestens 3, so dass eine wesentliche Forderung für die vorliegende Erfindung nicht erfüllt ist.

In der USA-Patentschrift 2 974 134 ist die Herstellung von oberflächenaktiven Alkyläther-Glucosiden und Alkyläther-Oligosacchariden beschrieben, wobei Oligosaccharide mit einem Alkalihydroxid umgesetzt werden, um ein salzartiges

Alkali-Derivat zu erhalten, das dann mit Alkylhalogeniden unter Druck umgesetzt wird, woran sich eine Hydrolyse mit einer Mineralsäure anschließt, um eine Mischung der oberflächenaktiven Äther zu erhalten. Diese Materialien sind Äther und nicht Acetale wie die Stoffe der vorliegenden Erfindung. Die Zubereitungen nach der vorliegenden Erfindung enthalten keine Ätherbindungen oder Halbacetalgruppen im Gegensatz zu den Materialien der genannten USA-Patentschrift, bei denen beides vorhanden ist.

In der USA-Patentschrift 2 355 245 ist die Herstellung von Polymeren von Alkyl-Glucosiden durch Erwärmen von Alkyl-Glucosiden mit einem sauren Katalysator beschrieben. Im Gegensatz zu den Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind in dieser Literaturstelle für R Reste mit maximal  $C_6$  offenbart, wogegen bei der vorliegenden Erfindung R einen Wert von mindestens  $C_{11}$  hat. Dieses ist aber ein kritischer Faktor um die hohe Wirksamkeit der Oberflächenaktivität und als Detergens oder Waschmittel für Textilien zu erreichen.

Das Verfahren, durch das die neuen Alkyl-Oligosaccharid-Zusammensetzungen und die neuen Alkyl-Oligosaccharid-Alkohol-Alkyl-Glucosid-Mischungen hergestellt werden können, kann in allgemeiner Weise wie folgt beschrieben werden: Ein niedrigeres Alkyl-Glucosid, vorzugsweise Butyl-Glucosid, wird durch eine übliche Fischer-Typ Reaktion hergestellt, wobei 1 - 12 Mol des niedrigeren Alkanols pro Mol Glucosid verwendet werden. Es wird ein saurer Katalysator in einer Menge von etwa 0.0005 Mol pro Mol Glucose bis etwa 0.05 Mol pro Mol Glucose verwendet. Der bevorzugte Katalysator ist  $H_2SO_4$ , obwohl auch  $HCl$ ,  $HNO_3$ , p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure und andere saure, Elektronen-aufnehmende Verbindungen der Gruppe, die allgemein als "Lewis Säuren" bezeichnet werden, verwendet werden können. Wenn Schwefelsäure als Katalysator benutzt wird, ist es vorteilhaft, etwa 0,1 - 2,0 Gramm pro Mol Glucose (0,001 - 0,02 Mol pro Mol Glucose) zu verwenden. Wenn Butanol oder ein anderes niedrigeres Alkanol benutzt wird, ist die bevorzugte Menge 2 bis 6 Mol pro Mol Glucose. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur oder oberhalb dieser Temperatur, vorzugsweise bei 80 bis 120° C, durchgeführt unter Rückfluskkühlung, bis die Mischung klar ist und die Glucose in

009811/1622

BAD ORIGINAL

Lösung gegangen ist. Alternativ kann das Reaktionswasser während der Rückflußkühlung entfernt werden entweder durch Destillation mit oder ohne ein Spaltmittel für das Kondensat der Rückflußkühlung oder durch azeotrope Trennung unter Verwendung von Hexan, Heptan oder anderen derartigen azeotropen Mitteln.

Wenn die Umwandlung der Glucose zu dem Butyl-Glucosid eingetreten ist oder wenn die Reaktionsmischung klar ist, wird der höhere Alkohol zugegeben und der überschüssige niedrigere Alkohol entfernt, wobei der Entfernungsvorgang erleichtert werden kann, wenn der Druck reduziert wird, wodurch die Destillation beschleunigt und auch vermieden wird, dass die Destillationstemperatur zu hoch steigt. Die Menge des zugegebenen höheren Alkohols liegt allgemein bei 0,5 bis 4,0 Mol pro Mol Glucose und ist abhängig von der gewünschten endgültigen Zusammensetzung oder Zubereitung, wobei das mittlere Molekulargewicht der höheren Alkyl-Oligosaccharide, die gebildet werden, umgekehrt proportional der Menge der verwendeten höheren Alkohole ist. Das bedeutet, dass Oligomere mit relativ hohem Molekulargewicht gebildet werden, wenn das Molverhältnis von Alkohol zu Glucose relativ niedrig ist und umgekehrt.

Wenn nach Zugabe des höheren Alkohols der überschüssige niedrigere Alkohol entfernt worden ist, wird die bereits begonnene Alkoholaustausch-Reaktion (Transacetalisierung) fortgesetzt, indem die Reaktionsmischung auf erhöhter Temperatur gehalten wird, gegebenenfalls unter Vakuum, so dass kontinuierlich der niedrigere Alkohol in dem Ausmaß, wie er und die höheren Alkyl-Glucoside und -Oligosaccharide gebildet werden, entfernt wird.

Es ist zu beachten, dass die Komponenten der Mischungen der Alkyl-Oligosaccharide, Alkyl-Glucoside und Alkanole, die nach dieser Erfindung hergestellt werden können, wie folgt variieren können:

Für alle 100 Gewichtsteile der oberflächenaktiven Mischung können vorhanden sein:

- a) 0 bis 50 Teile einer Verbindung der Formel ROH, in der R ein Kohlenwasserstoffrest im Bereich von  $C_{11}H_{23}$  bis  $C_{32}H_{65}$  ist;

009811/1622

BAD ORIGINAL

- b) 10 bis 70 Teile eines Glucosides der Formel  $ROG$ , in der R dergleiche Rest wie vorstehend unter a) ist und in der G ein Glucoserest ist, der an RO durch sein erstes Kohlenstoffatom gebunden ist; und
- c) 20 bis 90 Teile einer Alkyl-Oligosaccharid-Mischung, deren Komponenten die Formel  $R'O(C_6H_{10}O_5)_mH$  haben, wobei in dieser Formel R' ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest im Bereich von  $C_8H_{17}$  bis  $C_{32}H_{65}$  ist und m mindestens 2, aber im Durchschnitt mindestens 3 ist.

Es ist weiterhin zu beachten, dass die Komponenten a), b) und c) in den angegebenen bestimmten Verhältnissen zueinander vorhanden sein sollen. Diese Werte sind jedoch keine absoluten Werte, da inerte Materialien, wie niedrigere Alkyl-Glucoside, vorhanden sein können, die den Rest der Zubereitung oder Zusammensetzung ausmachen können. Die Art, in der diese Verhältnisse geändert werden können, wird durch die Menge des entfernten niedrigeren Alkohols gesteuert. Der Umfang der Reaktion kann zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden durch eine Untersuchung einer Probe mit Hilfe einer Methode für die Dampfphasen-Chromatographie. Die endgültige Zusammensetzung des Produktes ist deshalb nicht nur das Ergebnis der verwendeten Menge des höheren Alkohols, sondern auch des Umfanges der Transacetalisierungsreaktion.

Es kann wünschenswert sein, die Austauschreaktion bei gewissen niedrigen Molverhältnissen des höheren Alkohols zur Glucose zu beenden, obwohl nennenswerte Mengen von Butyl- (oder anderen niedrigeren Alkyl-) Glycosiden zurückbleiben. Dadurch kann sichergestellt werden, dass ein Endprodukt entsteht, das einen niedrigeren Alkoholgehalt und infolgedessen eine niedrigere Viskosität und Schmelzpunkt besitzt, als es erhalten werden würde, wenn die Austauschreaktion weitergeführt worden wäre. Bei höheren Molverhältnissen ist es häufig vorteilhaft, die Reaktion fortzusetzen, um mehr "aktiven" Bestandteil in der Zubereitung des Endproduktes zu erhalten. Deshalb kann die endgültige Zubereitung unterschiedliche Mengen von Butyl- oder anderen niedrigeren Alkyl-Glycosiden enthalten, die, obwohl sie nicht wesentlich zu der Oberflächenaktivität beitragen, in manchen Fällen vorteilhafte physikalische Eigenschaften ergeben.

009811/1622



Die relativen Mengen der verschiedenen Komponenten der neuen Alkohol, Alkyl-Glucosid und Alkyl-Oligosaccharid-Zusammensetzungen, die entstehen, werden deshalb durch das Molverhältnis von Alkohol zu Glucose und dem Umfang der Transacetalisierungsreaktion bestimmt. Es ist dadurch möglich, die Natur der Endprodukte nach der Erfindung zu steuern, so dass Zubereitungen mit den gewünschten Eigenschaften für die vorgesehene Anwendung des Produktes erhalten werden. So setzt z. B. ein größerer Gehalt an höheren Alkoholen die Löslichkeit des Produktes in Wasser und alkalischen Lösungen herab, kann aber gleichzeitig eine Verbesserung der Löslichkeit ergeben oder mindestens eine Erniedrigung der Viskosität des Produktes, so dass es sehr geeignet für Schmieröle oder in kosmetischen Formulierungen sein kann. Materialien mit relativ hohen Gehalten an Alkyl-Glucosiden sind gute Detergentien für Textilien, obwohl sie in alkalischen Lösungen nicht so löslich sein können oder so gute hydrotrope Mittel für andere nichtionische oberflächenaktive Mittel als diejenigen, die weniger Alkyl-Glucoside und mehr Alkyl-Oligosaccharide enthalten.

Bei der Bestimmung oder Steuerung der Eigenschaften des Produktes ist die Länge des hydrophoben Anteils im Verhältnis zu der Anzahl der kondensierten Glucosideinheiten ein wichtiger Faktor. Jede Änderung in der Struktur des Produktes kann einen Effekt auf dessen hydrophilen oder hydrophoben Charakter haben. Dadurch kann man möglicherweise zwei verschiedene Materialien herstellen mit Eigenschaften, die in manchen Beziehungen ähnlich sind. So kann eine Mischung, die eine relativ große Menge von Lauryl-Glucosid enthält, ähnliche Löslichkeitseigenschaften besitzen, wie eine Mischung, die relativ große Mengen eines C<sub>24</sub>-Disaccharides enthält.

Die neuen Oligosaccharid-Zubereitungen kann man, falls erwünscht, aus ihren Mischungen mit Alkoholen und Alkyl-Glucosiden in einfacher Weise durch Fällung der Alkyl-Oligosaccharide mit einem Nichtlöser, wie Aceton, abtrennen. Die isolierten Oligosaccharide sind geeignet als hydrotrope Mittel für Alkyl-Glucoside und andere oberflächenaktive Mittel.

Es ist naheliegend und klar, dass man bei den vorstehenden Zusammensetzungen, wenn man eine Mischung von Alkyl-Oligosacchariden erhalten will, bei der der R-Rest von demjenigen in dem Alkyl-Glucosid und in dem Alkanol abweicht, die Alkyl-Oligosaccharide getrennt isolieren und dann mit der Alkyl-Glucosid-Alkanol-Mischung kombinieren muß.

In der folgenden Tabelle I werden Ergebnisse gezeigt, die erhalten wurden, bei der Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen in Wasser und in wässrigem Natriumhydroxid bei einer Serie von Verbindungen, einschließlich von einer Anzahl von Verbindungen nach dieser Erfindung. In jedem Fall wurde 1 Teil des zu lösenden Stoffes zu 99 Teilen Lösungsmittel zugegeben.

22291/118600

- 8 -

TABELLE J

Zu lösender bzw. gelöster Stoff

Lösungsmittel

Lauryl-Glucosid (a)	Wasser	unlöslich	0 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (a)	1% NaOH	unlöslich	0 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (a)	20% NaOH	unlöslich	0 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (a) (2 Teile) und $C_{17}H_{35}O_2$			
Oligosaccharid (b) (1 Teil)	20% NaOH	sehr leichte Trübung	0 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (a) (2 Teile) und $C_{17}H_{35}O_2$	10% NaOH		
Oligosaccharid (b) (1 Teil)	10% NaOH	sehr leichte Trübung	0 - 100° C.
$C_{17}H_{35}O_2$ Glucosid (c)	20% NaOH	klar, 0-40°C., trüb	40 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (d)	Wasser	unlöslich - trüb	0 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (d)	25% NaOH	unlöslich	0 - 100° C.
Oligosaccharid (e) (1 Teil)	Wasser	klar	10 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (d) (2 Teile) und $C_{12}H_{25}O_2$			
Oligosaccharid (e) (1 Teil)	25% NaOH	klar, 0-30° C., trüb	30 - 100° C.
Lauryl-Glucosid (d) (1 Teil) und $C_{12}H_{25}O_2$			
Oligosaccharid (e) (1 Teil)	25% NaOH	klar	0 - 100° C.
$C_{12}H_{25}O_2$ Oligosaccharid (e)	Wasser	klar	0 - 100° C.
$C_{12}H_{25}O_2$ Oligosaccharid (e)	25% NaOH	klar	0 - 100° C.

ORIGINAL INSPECTED

1943689

T A B E L L E I (Fortsetzung)

Zu lösender bzw. gelöster Stoff	Lösungsmittel	Löslichkeit
$C_{12}H_{25}$ Oligosaccharid <sup>(e)</sup>	50% NaOH	klar
Lauryl-Glucosid <sup>(d)</sup> (1 Teil) und $C_{12}H_{25}$ - Oligosaccharid <sup>(e)</sup> (2 Teile)	50% NaOH	sehr leichte Trübung

Bemerkungen:

(a) Lauryl-Glucosid wurde wie folgt hergestellt:

Eine Mischung aus 90 Teilen Glucose, 222 Teilen Butanol, 6 Teilen Hexan und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure wurde gerührt und unter Rückflußführung für 1-1/2 Stunden auf 100-106° C erwärmt, wobei das Reaktionswasser in einem angeschlossenen Wasserseparator entfernt wurde. Dann wurden 279 Teile Dodecylalkohol während 1-3/4 Stunden zugegeben, während Butanol durch Destillation unter reduziertem Druck entfernt wurde. Die Mischung wurde dann 4 Stunden bei 85° C unter Vakuum gehalten, wobei das Butanol entfernt wurde, das sich durch die Alkoholaustauschreaktion bildete. Diese Mischung wurde mit 8 Teilen einer 50%igen Natriumhydroxidlösung neutralisiert.

Überschüssiger Dodecylalkohol wurde aus dem Produkt bei 150° C/2 mm Hg abdestilliert und der Rückstand wurde mit 277 Teilen Aceton gewaschen und dann mit drei 117 Teil-Portionen von Aceton. Aus den vereinigten Aceton-Waschlösungen wurde das Aceton abdestilliert, wobei ein Roh-Lauryl-Glucosid erhalten wurde, das nach der Analyse 10 % von nicht umgesetztem Laurylalkohol enthielt.

Eine Mischung aus 28 Teilen dieses rohen Lauryl-Glucosides und 45 Teilen eines ähnlichen Materials, das aus einer ähnlichen Umsetzung erhalten worden war, wurde weiter gereinigt. Dazu wurde durch Vakuumdestillation der nicht umgesetzte Alkohol entfernt und durch Waschen mit Aceton die in Aceton unlöslichen Oligosaccharide entfernt. Das getrocknete Endprodukt bestand aus 24 Teilen und hatte entsprechend der Analyse des Trimethylsilyl-Derivates mit einem Dampfphasen-Chromatographen folgende Zusammensetzung:

009811/1622

ORIGINAL INSPECTED

T A B E L L E I. (Fortsetzung)

1943689

% Dodecyl-Glucoside	89.0
% Butyl-Glucoside	4.5
% Dodecylalkohol	2.0
% Dodecyl-Oligosaccharide	4.5

(b)  $C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$  Oligosaccharid wurde wie folgt erhalten:

Eine Mischung aus 42,0 Teilen einer  $C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$  Alkohol-Glucosid-Oligosaccharid-Mischung (70 % Feststoffe) und 40 ml Äthanol wurde langsam unter Rühren in 1600 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde 1 Stunde stehen gelassen und das unlösliche Material abfiltriert und zu 8,0 Teilen eines festen, in Aceton unlöslichen  $C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$  Oligosaccharides getrocknet.

(c)  $C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$  Glucosid wurde wie folgt erhalten:

Aus dem Filtrat von dem vorstehenden Versuch wurden die Lösungsmittel abgetrieben, wobei 20,8 Teile eines in Aceton unlöslichen Materials erhalten wurden, das vorwiegend ein  $C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$  Glucosid war.

(d) Lauryl-Glucosid, hergestellt aus Dodecylalkohol und Glucose und in ähnlicher Weise gereinigt wie das Lauryl-Glucosid (a).

Analyse:	% Dodecyl-Glucosid	=	> 95
	% Butyl-Glucoside	=	0
	% Dodecylalkohol	=	2
	% Dodecyl-Oligosaccharid	=	< 3

(e)  $C_{12}H_{25}$  Oligosaccharid wurde aus einer Mischung mit Dodecylalkohol und Dodecyl-Glucosid durch eine ähnliche Arbeitsweise erhalten, wie sie für  $C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$  Oligosaccharid unter (b) vorstehend beschrieben ist.

Beispiel 1Herstellung einer Lauryl-Glucosid - Lauryl-Oligosaccharid -  
Laurylalkohol - Mischung.

Eine Mischung aus 720 Teilen Glucose, 1779 Teilen n-Butanol und 8 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wurde gerührt und unter Rückflußkühlung auf 100-110° C in einem Kolben mit einem angeschlossenen Wasserseparator erwärmt, wobei Hexan zur Abtrennung des Wassers in der Falle verwendet wurde. Nachdem die theoretische Menge an Wasser gesammelt worden war (18 Teile auf 180 Teile Glucose) wurden 2132 Teile Laurylalkohol zugegeben und das überschüssige Butanol wurde durch Destillation entfernt. Nach dem Alkoholaustausch, bei dem der Laurylalkohol mit den Butyl-Glucosiden reagierte und das bei der Reaktion gebildete Butanol aus dem Kolben abdestilliert wurde, wurde eine Dampfphasen-Chromatographie von den Trimethylsilyl-Derivaten durchgeführt. Nach Beendigung des Austausches wurde die Reaktionsmischung mit einer Natriumhydroxidlösung neutralisiert.

Ein 250 Teile Anteil dieser Mischung wurde einer Destillation bis zu einer Kolbentemperatur von 145° C bei 10 mm Hg unterworfen. Es wurden 117 Teile Destillat (Laurylalkohol) und 133 Teile Rückstand erhalten. Eine 10 Teile Probe des Rückstandes wurde dann für die Analyse und Untersuchung entnommen. Dann wurde die Destillation bis zu einer Kolbentemperatur von 150° C fortgesetzt, wobei weitere 22 Teile Destillat abgetrieben wurden. Das als Rückstand zurückbleibende Produkt bestand aus 98 Teilen einer Mischung von Laurylalkohol, Lauryl-Glucosid und Lauryl-Oligosaccharid. Diese Mischung wurde als Textilwaschmittel geprüft und zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Laurylalkohol	20,5 %
Lauryl-Glucosid	41 %
Lauryl-Disaccharid	14 %
Lauryl-Triaccharid	9 %
Lauryl-Tetrasaccharid	7 %
Lauryl-Pentasaccharid	5 %
Höhere Lauryl-Oligo- saccharide	3,5 % (durch Differenz)

BAD ORIGINAL

009811/1622

Beispiel 2Herstellung von Octadecyl-Oligosaccharid.

Eine Mischung aus 180 Teilen Glucose, 444 Teilen Butanol, 40 Teilen Hexan und 2 Teilen konzentrierte Schwefelsäure wurde in einem Kolben mit einem angeschlossenen Wasserseparator umgesetzt, wobei das Reaktionswasser während der Bildung der Butyl-Glycoside abgeschieden und gesammelt wurde. Dann wurden 540 Teile Stearylalkohol zugegeben und das Butanol wurde abdestilliert. Die Mischung wurde bei 100-105° C und bei 4-5 mm Hg gehalten, wobei die Alkoholaustauschreaktion eintrat. Dann wurde die Mischung mit 50 %igem wässrigen Natriumhydroxid neutralisiert. Das Produkt wurde siebenmal mit 3-Liter Mengen Aceton gewaschen. Es wurden insgesamt 490 Teile eines in Aceton löslichen Materials erhalten, das bei der Analyse (Dampfphasen-Chromatographie des Trimethylsilyl-Derivates) ergab, daß es sich um eine Mischung von Stearylalkohol und Stearyl-Glucosid handelt. Der in Aceton unlösliche Anteil von 137 Teilen ergab bei einer ähnlichen Analyse, daß er nur kleine Mengen von Stearylalkohol und kein Stearyl-Glucosid enthielt; er bestand aus 97,2 % Feststoffen, 44,86 % Kohlenstoff und 7,32 % Wasserstoff. Die theoretische Elementaranalyse für ein Octadecyl-Oligosaccharid, das im Mittel 12,5 kondensierte Glycosideinheiten enthält, entspricht 48,5 % Kohlenstoff und 7,22 % Wasserstoff.

Eine 35 Teile Probe dieses Octadecyl-Oligosaccharides und 300 Teile 0,5 n-Chlorwasserstoffsäure wurden unter Rühren und Rückflußkühlung 20 Stunden erwärmt und dann fünfmal mit 200 ml Anteilen von Hexan extrahiert. Bei der Destillation der Hexanextrakte erhielt man 4,1 g zurückgewonnenes Octadecanol. Dieses entspricht der Menge, die bei der Hydrolyse eines Octadecyl-Oligosaccharides mit im Mittel 12,5 kondensierten Saccharideinheiten zu erwarten ist.

Beispiel 3Herstellung von Butylcarbityl-Oligosacchariden und Butylcarbityl-Glucosid.

Eine Mischung aus 180 Teilen Glucose, 648 Teilen Butoxyäthoxyäthanol ("Butylcarbital"), etwa 15 Teilen Hexan und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wurde unter Rühren und Rückflußkühlung auf 105° C für 6 Stunden erwärmt, wobei 21,0 Teile Wasser in einem Wasserseparator entfernt wurden.

Während dieser Reaktion fiel ein Feststoff aus. Die Mischung wurde neutralisiert und filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit Toluol gewaschen und dann getrocknet, wobei 101 Teile eines dunkelgelben Pulvers erhalten wurden. Aus der Dampfphasen-Chromatographie des Trimethylsilyl-Derivates war die Abwesenheit von Butylcarbityl-Glucosid und Butylcarbitol zu ersehen. Der Feststoff (Butylcarbityl-Oligosaccharide) war in Aceton unlöslich. Aus den vereinigten Filtraten und dem Toluolwaschmittel wurden die Lösungsmittel und das Butylcarbitol abdestilliert, wobei 127 Teile eines Materials erhalten wurden, das vorwiegend das Butylcarbityl-Glucosid war.

#### Beispiel 4

Herstellung einer Mischung von Alkoholen, Alkyl-Glucosiden und Alkyl-Oligosacchariden, bei denen die Alkylgruppe in jeder Komponente eine Mischung von  $C_{12}H_{25}$  und  $C_{13}H_{27}$  ist.

Eine Mischung aus 90 Teilen Glucose, 111 Teilen Butanol, etwa 4 Teilen Hexan und 0,25 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wurde unter Rühren und Rückflußkühlung zum Sieden erwärmt, wobei 10 Teile Wasser in einem Wasserseparator aufgefangen wurden. Dann wurden 127 Teile einer Mischung von Alkanolen zugegeben, die vorwiegend aus etwa gleichen Teilen von n-Dodecanol und n-Tridecanol bestanden. Die Mischung wurde bei 100-110° C/10 mm Hg gehalten, wobei Butanol durch Destillation entfernt wurde und die Alkoholaustauschreaktion eintrat. Dann wurde die Mischung mit 5 Teilen 50 %iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Sie wurde verdünnt mit 150 Teilen Heptan und dabei entstand eine nahezu klare Lösung. Es wurde eine Probe entnommen für die Prüfung als oberflächenaktives Mittel in Benzin.

#### Beispiel 4a

Herstellung einer Mischung von Octadecylalkohol, Octadecyl-Glucosid und Octadecyl-Oligosacchariden.

In ähnlicher Weise wurde eine Mischung von Octadecylalkohol, Octadecyl-Glucosid und Octadecyl-Oligosaccharid aus 90 Teilen Glucose, 224 Teilen Butanol, 6 Teilen Hexan, 2 Teilen Schwefelsäure und 405 Teilen Octadecanol hergestellt. Nach der



Entfernung von überschüssigem Octadecanol durch Destillation (Ausbeute 308 Teile) wurde die Mischung auf ihre Löslichkeit in Ölen untersucht. In mineralischem Sechundstran und in hoch aromatischem Öl erhielt man mit 0,5 % und 2,0 % klare Lösungen. Für die Analyse als Korrosionsinhibitor in Motorölen wurde eine klare Lösung durch Mischen von 10 Teilen des Produktes mit 90 Teilen von einem S.A.E. 10 Motoröl erhalten.

Die Analyse des Produktes zeigte, daß es 15 % Octadecanol, 25 % Octadecyl-Glucosid und 60 % Octadecyl-Oligosaccharide enthielt, wobei alle Prozentangaben sich auf das Gewicht beziehen.

#### Beispiel 5

Herstellung einer Mischung eines quaternären Ammonium-kationischen, oberflächenaktiven Mittels und einer Alkyl-Glucosid - Alkyl-Oligosaccharid - Alkanol - Mischung

Eine Mischung von 3,2 Teilen einer 50 %igen aktiven wässrigen Lösung eines quaternären Ammonium-kationischen, oberflächenaktiven Mittels und 6,4 Teilen einer Alkyl-Glucosid, Alkyl-Oligosaccharid und Alkanol-Mischung, bei der die Alkylreste vorwiegend eine Mischung von  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$  und  $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$  Alkylgruppen waren, wurde in 80 Teilen Wasser gelöst, wobei eine klare Lösung mit einem pH von 10,2 erhalten wurde. Ein Gewebe, das mit dieser Mischung behandelt worden war, hatte antibactericide Eigenschaften.

#### Beispiel 6

Herstellung von verschiedenen Mischungen von Alkanolen, Alkyl-Glucosiden und Alkyl-Oligosacchariden.

Die allgemeine Arbeitsweise für die Synthese einer Mischung von Alkanolen, Alkyl-Glucosiden und Alkyl-Oligosacchariden aus Glucose und höheren Alkoholen über ein Butyl-Glycosid als Zwischenprodukt, wie sie schon beschrieben wurde, wurde verwendet, um eine Vielzahl von Produkten herzustellen. Bei diesen Versuchen wurde als Alkohol eine im Handel erhältliche Mischung verwendet, die vorwiegend Dodecyl- und Tridecylalkohole enthielt und zur Bildung von  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  und  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  Alkanolen, Alkyl-Glycosiden und Alkyl-Oligosacchariden führte. Es wurden verschiedene Mol Verhältnisse von

Alkohol zu Glucose verwendet und die Produkte wurden durch Dampfphasen-Chromatographie der Trimethylsilyl-Derivate untersucht. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle II gezeigt:

T A B E L L E II

Molverhältnis Alkohol/ Glucose	Höhere Alkohole	Höhere Alkyl- Glucoside	% Butyl- Glucosid	% Alkyl- Oligo- saccharide (b)
0.5	25.6	14.5	7.5	52.4
0.5(a)	3.3	22.8	25.8	48.1
0.5	16.1	19.5	21.0	47.4
0.5(a)	2.4	12.5	3.5	81.6
0.75	35.2	21.2	20.5	23.1
0.75(a)	5.3	30.3	30.8	33.6
0.75	29.5	19.8	10.8	39.9
0.75(a)	6.8	28.8	15.6	48.8
1.0	25.0	18.1	15.0	31.9
1.0(a)	5.7	30.8	24.6	38.9
1.0	36.9	19.6	3.0	40.5
1.0(a)	6.3	22.3	4.2	67.2
1.0	39.4	17.8	11.4	31.4
1.0(a)	7.7	15.0	26.5	50.8
1.0	39.8	19.5	8.0	32.7
1.0(a)	6.0	11.5	26.5	56.0
1.5	48.0	16.0	1.1	34.9
1.5(a)	3.3	31.0	1.8	63.9
1.5	46.2	19.5	2.5	31.8
1.5(a)	6.0	32.0	4.0	58.0
1.5	49.0	16.6	4.0	30.4
1.5(a)	7.3	34.0	8.0	50.7
3.0	1.8	47.7	11.8	38.7
3.0(a)	1.8	49.3	3.8	45.1

Bemerkungen:

(a) Der größte Teil des überschüssigen Alkohols wurde durch Destillation entfernt. Alle diese Produkte, die weniger als 10 % Alkohol enthielten, waren löslich oder nahezu löslich in 50 %igen Natriumhydroxid-lösungen bei einem Niveau von 1 % und waren aktiv als Detergentien für Textilien.

(b) Durch Differenz bestimmt.

BAD ORIGINAL

009811/1622

16 1943689

Es wurden ähnliche Produkte unter Verwendung einer handels-  
üblichen Mischung aus  $C_{12}H_{25}$  bis  $C_{15}H_{31}$  Alkoholen herge-  
stellt. Die Produkte waren  $C_{12}H_{25}$ ,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_{14}H_{29}$  und  
 $C_{15}H_{31}$  Alkanole, Alkyl-Glycoside und Alkyl-Oligosaccharide.  
Ihre Analysenwerte sind in der folgenden Tabelle III ange-  
geben.

T A B E L L E III

Molverhältnis Alkohol/ Glukose	Höhere Alkohole	Höhere Alkyl- Glucoside	% Butyl- Glucosid	% Alkyl- Oligo- saccharide (b)
1.3	47.6	14.5	1.0	36.9
1.3(a)	1.2	25.5	1.2	72.1
1.5	49.0	14.1	1.6	35.3
1.5(a)	2.6	30.3	1.5	65.6
2.0	57.3	17.0	1.5	24.2
2.0(a)	1.0	36.7	2.3	60.0
3.0	66.0	15.0	1.0	18.0
3.0(a)	0.8	44.3	1.5	53.5

Bemerkungen:

(a) Der größte Teil des überschüssigen Alkohols wurde durch Destillation entfernt. Alle Produkte, die weniger als 10 % Alkohol enthalten, waren löslich oder nahezu löslich in 10 %igen Natriumhydroxid-Lösungen bei einem Niveau von 1 % und waren außerdem gute Detergentien für Textilien.

(b) Durch Differenz bestimmt.

Beispiel 7

Es wurde die gleiche allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung einer Serie von Alkyl-Oligosaccharid-Alkyl-Glucosid-Alkanol-Mischungen verwendet. Diese rohen Mischungen wurden mit Aceton gewaschen, um den Alkohol und das Alkyl-Glucosid zu entfernen. Die zurückbleibenden Alkyl-Oligosaccharid-Mischungen wurden durch Dampfphasen-Chromatographie des Trimethylsilyl-Derivates untersucht und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

009811/1622

BAD ORIGINAL

17

1943689

Alkylgruppen

%Alkyl-Oligosaccharide  
mit mehr als 2 kondensierten  
Glycosid-Einheiten

 $C_{12}H_{25}$ 

82

 $C_{14}H_{29}$ 

95

 $C_{16}H_{33}$ 

--

 $C_{18}H_{37}$ 

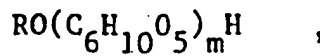
&gt; 95

BAD ORIGINAL

00981-1/1622

Patentansprüche:

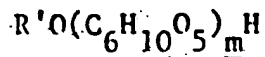
1. Ein oberflächenaktives Alkyl-Oligosaccharid der Formel



in der R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von  $C_{11}H_{23}$  bis  $C_{32}H_{65}$  ist, der Rest  $(C_6H_{10}O_5)$  eine Glycosyleinheit ist,  $m$  mindestens 2, im Mittel aber 3 oder mehr, ist und eine der Glycosyleinheiten über ihr Kohlenstoffatom eins an RO gebunden ist.

2. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R  $C_{12}H_{25}$  ist.
3. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R  $C_{14}H_{29}$  ist.
4. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R  $C_{16}H_{33}$  ist.
5. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R  $C_{18}H_{37}$  ist.
6. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Mischung von  $C_{12}H_{25}$  und  $C_{13}H_{27}$  ist.
7. Alkyl-Oligosaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Mischung von  $C_{12}H_{25}$ ,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_{14}H_{29}$  und  $C_{15}H_{31}$  ist.
8. Eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Alkyl-Oligosacchariden, Alkyl-Glucosiden und Alkanolen, deren oberflächenaktive Bestandteile für alle anwesenden 100 Gewichtsteile besteht aus:
  - (a) 0 bis 50 Teile einer Verbindung der Formel ROH, in der R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von  $C_{11}H_{23}$  bis  $C_{32}H_{65}$  ist,

- 19
- (b) 10 bis 70 Teile eines Glucosides der Formel  $ROG$ , in der R die gleiche Bedeutung wie in (a) vorstehend hat, und G ein Glucoserest ist, der durch sein Kohlenstoffatom eins an RO gebunden ist, und
- (c) 20 bis 90 Teile einer Alkyl-Oligosaccharid-Mischung, deren Komponenten eine Struktur der Formel



haben, in der R' ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest aus dem Bereich von  $C_8H_{17}$  bis  $C_{32}H_{65}$  ist, der Rest  $(C_6H_{10}O_5)$  eine Glycosyleinheit ist,  $m$  mindestens 2, aber im Mittel 3 oder mehr, ist und eine der Glycosyleinheiten durch ihr Kohlenstoffatom eins an RO gebunden ist.

9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R'  $C_{12}H_{25}$  sind.
10. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R'  $C_{14}H_{29}$  sind.
11. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R'  $C_{16}H_{33}$  sind.
12. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R'  $C_{18}H_{37}$  sind.
13. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' Mischungen von  $C_{12}H_{25}$  und  $C_{13}H_{27}$  sind.
14. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R' Mischungen von  $C_{12}H_{25}$ ,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_{14}H_{29}$  und  $C_{15}H_{31}$  sind.

BAD ORIGINAL

009811/1622